

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070357

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

C08K 3/34  
C08L101/00  
// C08J 5/18

(21)Application number : 05-217790

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1993

(72)Inventor : KOTANI KOZO  
KAWAKITA TOSHIO  
SAKATANI TAIICHI  
KURODA TOSHIYA

## (54) HYDROPHOBIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having excellent gas-barrier properties by mixing a hydrophobic resin with a flaky compound having a specific particle diameter and a specific aspect ratio.

CONSTITUTION: The composition is obtained by mixing a hydrophobic resin (e.g. an ethylene/methyl methacrylate copolymer) with a flaky compound (a) having a particle diameter of 5 $\mu$ m or smaller and an aspect ratio of 50-5,000 (e.g. graphite or zirconium phosphate). Due to the presence of the dispersed compound (a) in the resin, the gas-barrier properties of the base resin can be heightened. In particular, even a polyolefin resin containing ethylene or propylene as a monomer units can be thus used as a packaging material, which resin is unusable as it is for a packaging material because of its poor oxygen-barrier properties.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3355716

[Date of registration] 04.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-008181

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.05.2002

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70357

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/34	KAH			
C 0 8 L 101/00				
// C 0 8 J 5/18		9267-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-217790	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)9月1日	(72) 発明者	児谷 晃造 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	川北 敏夫 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	阪谷 泰一 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疎水性樹脂組成物および成形品

(57) 【要約】

【目的】 疎水性樹脂に高いガスバリアー性を付与すること。

【構成】 疎水性樹脂と粒径が5  $\mu$ m以下、アスペクト比が50以上5000以下の層状化合物とを含む疎水性樹脂組成物またはそれからなる成形品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】疎水性樹脂と粒径が  $5\mu\text{m}$  以下、アスペクト比が 50 以上 5000 以下の層状化合物とを含む疎水性樹脂組成物。

【請求項 2】層状化合物が、溶媒に膨潤・へき開することを特徴とする請求項 1 記載の疎水性樹脂組成物。

【請求項 3】層状化合物が、膨潤性粘土鉱物であり、そのイオン交換性カチオンの一部または全部が有機カチオンであり、かつ有機カチオンの重量分率が 5%~50%であることを特徴とする請求項 1 記載の疎水性樹脂組成物。

【請求項 4】層状化合物のアスペクト比が、200~3000であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の疎水性樹脂組成物。

【請求項 5】請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物よりなる層を少なくとも 1 層有する積層体。

【請求項 6】請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を成形してなる樹脂成形品。

【請求項 7】請求項 6 の樹脂成形品の単位厚み当たりのガス透過度が、層状化合物を含まない樹脂組成物の単位厚み当たりのガス透過度の 0.03 倍以下である請求項 6 記載の樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリア性に優れた疎水性樹脂組成物、フィルム、シート等の成形品およびそれよりなる積層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】包装に求められる機能は多岐にわたり、機械的保護性、安全性、衛生性、作業性、商品性（透明性、印刷性、ヒートシール性）、便利性、経済性などがあげられるが、内容物保護性としての各種ガスバリア性は食品の保存性を左右する大切な性質であり、流通形態、包装技術の多様化、添加物規制、嗜好の変化などにより、その必要はますます大きくなっている。そして、それは一般プラスチック材料の弱点でもあった。

【0003】食品の変質要因は酸素・光・熱・水分であり、とりわけ酸素はその起因物質となっている。バリア材はこれを有効に遮断すると同時にガス充填や真空包装などの食品の変質を制御する手段にとってもなくてはならない材料となる。また、酸素ガスだけでなく各種のガス、有機溶剤蒸気、香気などのバリア機能により、炭酸ガス飲料容器や防錆、防臭、昇華防止、化粧品、農薬、医療の分野にも大変有効に利用されている。

【0004】従来より、酸素透過性の小さな樹脂素材も種々知られており、例えば、ポリビニルアルコールやポリエチレンビニルアルコール共重合体およびポリ塩化ビニリデン系樹脂等があり、酸素や気体バリア性の必要用途にはこれらの樹脂そのもの、もしくはこれらを含んだ複合体や積層体が用いられてきた。

【0005】また、気体不透過の無機物や金属を複合する方法も行われている。シリカなどの酸化物やアルミなどの金属を基材樹脂に蒸着することにより、バリア性を付与する方法や、特開昭 64-43554 号公報にはエチレンービニルアルコール共重合体に雲母を複合する方法などが開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、いずれも樹脂が本質的に持っている性質であるバリア性は特定の樹脂に限定されているため、他の要求性能を満足させることができない場合が多いという問題点を有する。たとえば、塩化ビニリデン系樹脂は使い捨ての包装材料用途では焼却処理の際、樹脂に高濃度含有している塩素により、塩酸ガスを発生する、ポリエチレンビニルアルコール共重合体は親水性であるため、雰囲気相対湿度によってバリア性が低下してしまう、気体不透過材を用いる方法も基材の形態が限られたり、使用可能な樹脂限定がある、などの問題点を有する。

【0007】本発明の目的は、上記の課題を解決しようとするものであり、耐熱性や成形性や耐水性などの目的に必要な樹脂、特に疎水性樹脂について、ガスバリア性を著しく高めた樹脂組成物、フィルム、シート等の成形品および積層体を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ガスバリア性材料について、長年研究を続けてきた結果、疎水性樹脂と粒径が  $5\mu\text{m}$  以下、アスペクト比が 50 以上 5000 以下の層状化合物を含む疎水性樹脂組成物および成形品が優れたガスバリア性を発現することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、疎水性樹脂と粒径が  $5\mu\text{m}$  以下、アスペクト比が 50 以上 5000 以下の層状化合物とを含む疎水性樹脂組成物およびそれよりなる成形品に関するものである。

【0010】本発明において用いられる疎水性樹脂としては、水素結合性基またはイオン性基が樹脂重量当り百分率で 20%未満のものをさす。水素結合性基とはたとえば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、スルホン酸基、燐酸基などが、イオン性基としてはアンモニウム基、ホスホニウム基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、燐酸イオン基などがあげられる。

【0011】本発明において用いられる疎水性樹脂の具体例としては、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイ

ロン-6、ナイロン-6、6、ポリメチルメタクリリミドなどのアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート、などのアクリル系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリルなどのスチレン、アクリロニトリル系樹脂、トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロースなどの疎水化セルロース系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロンなどのハロゲン含有樹脂などがあげられる。

【0012】本発明に用いられる層状化合物として、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有しているものであり、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が50以上5000以下であるものならば特に限定されない。粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であれば透明性においても良好となりより好ましく、アスペクト比が200~3000の範囲がより好ましい。粒径が $5\mu\text{m}$ より大であれば製膜性が不良となり好ましくない。アスペクト比が50未満であればガスバリア性の発現が十分でなく、5000より大きいものは技術的に難しく、経済的にも高価なものとなる。層状化合物の具体例として、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物）、カルコゲン化合物（IV族（Ti, Zr, Hf）、V族（V, Nb, Ta）、VI族（Mo, W）のジカルコゲン化合物であり、式 $\text{MX}_2$ で表される。ここで、Xはカルコゲン（S, Se, Te）を示す。）、粘土系鉱物などをあげることができる。

【0013】本発明で用いられる層状化合物の粒径とは、溶媒中、動的光散乱法により求めた粒径をさす。樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難でできていないが、動的光散乱法で用いた溶媒と同種の溶媒で十分に膨潤させて樹脂に複合させる場合、樹脂中での無機層状化合物の粒径は溶媒中のそれとかなり近いと考えることができる。

【0014】本発明で用いられる層状化合物のアスペクト比（Z）とは、溶媒中、動的光散乱法により求めた粒径をLとしたときに、層状化合物の単位厚みa（単位厚みは、粉末X線回折法などによって無機層状化合物単独の測定で決められる値）と $Z=L/a$ なる関係で示されるものをさす（但し、その場合、組成物の粉末X線回折から得られた面間隔に $a < d$ なる関係を満たすdが存在し、 $d-a$ の値が組成物中の樹脂1本鎖の幅より大であること）。この値は樹脂組成物中の層状化合物の真のアスペクト比とは必ずしもいえないが、下記の理由からある程度の妥当性のあるものである。

【0015】樹脂組成物中の層状化合物のアスペクト比は直接測定がきわめて困難である。組成物の粉末X線回折法で得られた面間隔dと層状化合物単独の粉末X線回

折測定で決められる単位厚みaの間に $a < d$ なる関係があり、 $d-a$ の値が組成物中の樹脂1本鎖の幅以上あれば、樹脂組成物中において、無機層状化合物の層間に樹脂が挿入されていることになり、よって層状化合物の厚みは単位厚みaとなっていることは明らかである。また、樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難で現在できていないが、動的光散乱法で用いた溶媒と同種の溶媒で十分に膨潤させて樹脂に複合させる場合を考えれば、樹脂中での層状化合物の粒径は溶媒中のそれとかなり近いと考えることができる（但し、動的光散乱法でもとまる粒径Lは層状化合物の長径 $L_{\text{max}}$ を越えることはないと考えられるから、真のアスペクト比 $L_{\text{max}}/a$ は本発明でのアスペクト比の定義Zを下回することは理想的には有り得ない。）。上記2点から、本発明のアスペクト比の定義は妥当性の比較的高いものと考えている。もちろん、本発明においては、本発明中の定義としてのアスペクト比、粒径を用いており、必ずしも真の値ではない。

【0016】大きなアスペクト比のものを容易に得る有効な方法として、溶媒に膨潤・へき開する層状化合物が好ましく用いられる。これらの中でも膨潤性を持つ粘土鉱物が好ましく、粘土系鉱物はシリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした8面体層を有する2層構造よりなるタイプと、シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした8面体層を両側から挟んだ3層構造よりなるタイプに分類される。前者としてはカオリナイト族、アンチゴライト族等を挙げることができ、後者としては層間カチオン（このことをイオン交換性カチオンという）の数によってス멕タイト族、パーミキュライト族、マイカ族等を挙げることができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、パーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石等をあげることができる。

【0017】本発明の層状化合物を膨潤させる溶媒は、特に限定されないが、例えばイオン交換性カチオンに有機カチオンを有する膨潤性粘土鉱物であれば、本発明に用いられる疎水性樹脂を溶解または膨潤可能である溶媒が好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒やベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酪酸ブチル、などのエステル系溶媒、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等が例示できる。

【0018】本発明に用いられる膨潤性粘土鉱物中の有機カチオンは、膨潤性粘土鉱物あたりの重量分率が5%

～50%であることが好ましい。

【0019】膨潤性粘土鉱物中の有機カチオンの種類としては特に限定されないが、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンが好ましい。具体的には、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、ジオクチルジメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリエチルアンモニウムイオン、セチルジメチルエチルアンモニウムイオン、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、ヘキサデシルピリジニウムイオン、トリブチルアンモニウムイオン、トリヘキシルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジオクチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルアンモニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、テトラヘキシルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、ジヘキサデシルジメチルホスホニウム、ジオクチルジメチルホスホニウム、セチルトリメチルホスホニウムイオン、セチルトリエチルホスホニウムイオン、セチルジメチルエチルホスホニウムイオン、トリブチルホスホニウムイオン、トリヘキシルホスホニウムイオン、トリオクチルホスホニウムイオン、ジオクチルホスホニウムイオン、ヘキサデシルホスホニウムイオンなどがあげられる。

【0020】膨潤性粘土鉱物中のイオン交換性カチオンを有機カチオンに交換する方法としては、特に限定されないが、膨潤性粘土鉱物が水膨潤性のときを例にとれば以下になる。膨潤性粘土鉱物を水に分散させたのち、交換する有機カチオンの水溶液を混合かくはんする。生じた沈澱をこしとり、水洗・乾燥することにより有機カチオンを含有する膨潤性粘土鉱物が得られる。

【0021】本発明において用いられる層状化合物と樹脂との組成比（体積比）は、特に限定はないが、層状化合物／樹脂の体積比が5/95～90/10の範囲であることが好ましく、また体積比が5/95～50/50であることがより好ましい。層状化合物の体積分率が5/95より小さい場合には、バリア性能が十分でなく、90/10より大きい場合には製膜性が良好ではない。

【0022】層状化合物と疎水性樹脂より成る組成物の配合方法は、特に限定されないが、疎水性樹脂を溶解させた液と、層状化合物を予め膨潤・へき開させた分散液とを混合後、溶媒を除く方法、層状化合物を膨潤・へき開させた分散液を樹脂に添加し、溶媒を除く方法、また疎水性樹脂と層状化合物を熱混練する方法、などがあげられる。とりわけ大きなアスペクト比を容易に得る方法として前二者が好ましく用いられる。

【0023】成形品の形態は特に限定されないが、包装用途としてはフィルム、シート、容器（トレイ、ボトルなど）などが好ましい。また、それらはたいいてい積層さ

れた形で用いられることが多い。

【0024】積層形態はフィルム、シート、容器など特に限定されない。また、積層体の基材は、特に限定されず、樹脂、紙、アルミ箔、木材、布、不織布など何でもよい。樹脂としては、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロンー6、ナイロンー6,6、ポリメチルメタクリルイミドなどのアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート、などのアクリル系樹脂、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリルなどのスチレン、アクリロニトリル系樹脂、トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロースなどの疎水化セルロース系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロンなどのハロゲン含有樹脂などがあげられる。

【0025】これらの中でフィルム形態での積層体には二軸延伸されたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンやKコートと呼ばれるポリ塩化ビニリデンをコートした二軸延伸されたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが外層に好ましく配され、内層には一般にヒートシール性が良好であることから、ポリオレフィン系樹脂、例えば、ポリエチレン（低密度、高密度）エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体などが好ましく用いられる。

【0026】また、基材に本発明の組成物を積層する方法としては、特に限定されない。基材が、例えば、フィルムやシートのときは、組成物の塗工液を基材表面に塗布、乾燥、熱処理を行うコーティング方法や組成物フィルムを後からラミネートする方法などが好ましい。コーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【0027】また、本発明の効果を損なわない範囲で、本樹脂組成物およびフィルム等の成形品は、紫外線吸収

剤、着色剤、酸化防止剤等のさまざまな添加剤を含んでもよい。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明によれば、疎水性樹脂への層状化合物の分散によって、ガスバリア性が著しく向上し、層状化合物の体積分率をある程度高くすることで、基材樹脂のバリア性を、300倍近く高めることも可能となる（実施例5と比較例1）。特にエチレンやプロピレンをモノマー成分として含むポリオレフィン系樹脂は酸素バリア性が悪く、そのままでは包装材料として用いることはとうてい不可能であるが、実施例1～6に記載のように、本技術をもってすればそれも可能であるといえる。ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリサルホンなどは耐熱性を有するものの酸素バリア性に劣る樹脂であって、近年電子レンジ食品の台頭の中で興味を集めているものである。実施例7～9によれば、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリサルホンでさえも、本発明の技術によりかなり高い酸素バリア性を有しているのである。もちろん、もともとバリア性の高いポリ塩化ビニリデン系樹脂などに本技術を応用すれば、同等のバリア性を得るのに必要なポリ塩化ビニリデン系樹脂の量を激減（厚みを薄くできる意味で）させることができ、ポリ塩化ビニリデン系樹脂が有している焼却時の塩酸発生等の問題を大きく改善することもできる。

【0029】すなわち、本発明は包装材料として、フィルムとしては味噌、鯉節、菓子、パックごはんなどのボイル用、シチューなどレトルト用、ラーメン、ハム・ソーセージ、電子材料などに、ボトルとしてはマヨネーズなどスクイズボトル、ジュース、醤油、ソース、食用油、などに、トレイとしては、ヨーグルトやプリンのカップ、電子レンジ食品のトレイ、など、様々な形状で広範な用途に用いられるものである。

#### 【0030】

【実施例】以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【測定方法】酸素透過度測定装置（OX-TRAN 10/50A、MOCON社製）、温度30℃乾燥条件（相対湿度5%以下）で測定した。

【粒径測定】超微粒子粒度分析計（BI-90、ブルックヘブン社製）、温度25℃、動的光散乱法による光子相関法から求めた中心径を粒径Lとした。

【アスペクト比計算】X線回折装置（XD-5A、

（株）島津製作所製）を用い、層状化合物単独と樹脂組成物の粉末法による回折測定を行った。これにより層状化合物の面間隔（単位厚み）aを求め、さらに樹脂組成物の回折測定から、層状化合物の面間隔が広がっている部分があることを確認した。上述の方法で求めた粒径Lをもちいて、アスペクト比Zは $Z=L/a$ の式により決定した。

【0031】【実施例1】エチレン-メチルメタクリレ

ート共重合体（アクリフトWH202：住友化学工業（株）製）をトルエンに溶解し、1%トルエン溶液（A液）を作製した。一方、疎水性膨潤性マイカ（4CTS：トピー工業（株）製 有機カチオンは4級アンモニウムカチオン、有機カチオン重量分率は26.5% 粒径980nm、 $a=2.03\text{nm}$   $Z=483$ ）1.25gをトルエン50mLに加え、超音波照射機（ソニファイヤー250：ブランソン社製）でアウトプットコントロール5、デューティーサイクル50%、1/2インチタップ形チップ使用、氷水冷却、の条件で10分間分散させた（B液）。A液とB液を7対3の比で混合し、上述の超音波処理を5分間行って混合液を得た。混合液をガラスシャーレ上にキャストし、静置、乾燥を室温で行い、さらに60℃で2時間以上乾燥し、厚み118 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この酸素透過度は厚み100 $\mu\text{m}$ 当りで、 $15.1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0032】【実施例2】実施例1で作製したA液とB液の比を9対1の比にした以外は実施例1と同様にし、厚み123 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この酸素透過度は厚み100 $\mu\text{m}$ 当りで、 $221.9\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0033】【実施例3】実施例1で作製したA液とB液の比を8対2の比にした以外は実施例1と同様にし、厚み118 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この酸素透過度は厚み100 $\mu\text{m}$ 当りで、 $38\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0034】【実施例4】実施例1で作製したA液とB液の比を6対4の比にした以外は実施例1と同様にし、厚み108 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この酸素透過度は厚み100 $\mu\text{m}$ 当りで、 $19.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0035】【実施例5】実施例1で作製したA液とB液の比を5対5の比にした以外は実施例1と同様にし、厚み126 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この酸素透過度は厚み100 $\mu\text{m}$ 当りで、 $12.1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0036】【実施例6】実施例1で作製したA液とB液の比を4対6の比にした以外は実施例1と同様にし、厚み140 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この酸素透過度は厚み100 $\mu\text{m}$ 当りで、 $16.8\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0037】【実施例7】ポリカーボネート（パンライトC1400：帝人化成（株）製）を塩化メチレンに溶解し、1%塩化メチレン溶液（A1液）を作製した。一方、疎水性膨潤性マイカ（4CTS：トピー工業（株）製）1.25gを塩化メチレン50mLに加え、超音波照射機（ソニファイヤー250：ブランソン社製）でアウトプットコントロール5、デューティーサイクル50%、1/2インチタップ形チップ使用、氷水冷却、の条

件で10分間分散させた(B液)。A液とB液を7対3の比で混合し、上述の超音波処理を5分間行って混合液を得た。混合液をガラスシャーレ上にキャストし、静置、乾燥を室温で行い、さらに60℃で2時間以上乾燥し、フィルムを得た。この酸素透過度は厚み100μm当りで、 $14\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0038】〔実施例8〕ポリスチレン(エスプライトE183:住友化学工業(株)製)を塩化メチレンに溶解し、1%塩化メチレン溶液(A2液)を作製した。一方、疎水性膨潤性マイカ(4CTS:トピー工業(株)製)1.25gを塩化メチレン50mLに加え、超音波照射機(ソニファイヤー250:ブランソン社製)でアウトプットコントロール5、デューティーサイクル50%、1/2インチタップ形チップ使用、氷水冷却、の条件で10分間分散させた(B液)。A液とB液を7対3の比で混合し、上述の超音波処理を5分間行って混合液を得た。混合液をガラスシャーレ上にキャストし、静置、乾燥を室温で行い、さらに60℃で2時間以上乾燥し、フィルムを得た。この酸素透過度は厚み100μm当りで、 $49.3\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0039】〔実施例9〕ポリサルホン(スミライトFS1200:住友ベークライト(株)製)を塩化メチレンに溶解し、1%塩化メチレン溶液(A3液)を作製した。一方、疎水性膨潤性マイカ(4CTS:トピー工業(株)製)1.25gを塩化メチレン50mLに加え、超音波照射機(ソニファイヤー250:ブランソン社製)でアウトプットコントロール5、デューティーサイクル50%、1/2インチタップ形チップ使用、氷水冷却、の条件で10分間分散させた(B液)。A液とB液を7対3の比で混合し、上述の超音波処理を5分間行って混合液を得た。混合液をガラスシャーレ上にキャストし、静置、乾燥を室温で行い、さらに60℃で2時間以

上乾燥し、フィルムを得た。この酸素透過度は厚み100μm当りで、 $20.9\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と優れたものであった。

【0040】〔比較例1〕エチレン-メチルメタクリレート共重合体(アクリフトWH202:住友化学工業(株)製)をトルエンに溶解し、1%トルエン溶液(A液)を作製した。液をガラスシャーレ上にキャストし、静置、乾燥を室温で行い、さらに60℃で2時間以上乾燥し、厚み521μmのフィルムを得た。この酸素透過度は厚み100μm当りで、 $3371\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と劣ったものであった。

【0041】〔比較例2〕ポリカーボネート(パンライトC1400:帝人化成(株)製)を塩化メチレンに溶解し、1%塩化メチレン溶液(A1液)を作製した。A1液をガラスシャーレ上にキャストし、静置、乾燥を室温で行い、さらに60℃で2時間以上乾燥し、フィルムを得た。この酸素透過度は厚み100μm当りで、 $1235\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と劣ったものであった。

【0042】〔比較例3〕ポリスチレン(エスプライトE183:住友化学工業(株)製)を塩化メチレンに溶解し、1%塩化メチレン溶液(A2液)を作成した。A2液をガラスシャーレ上にキャストし、静置、乾燥を室温で行い、さらに60℃で2時間以上乾燥し、フィルムを得た。この酸素透過度は厚み100μm当りで、 $1611\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と劣ったものであった。

【0043】〔比較例4〕ポリサルホン(スミライトFS1200:住友ベークライト(株)製)を塩化メチレンに溶解し、1%塩化メチレン溶液(A3液)を作製した。A3液をガラスシャーレ上にキャストし、静置、乾燥を室温で行い、さらに60℃で2時間以上乾燥し、フィルムを得た。この酸素透過度は厚み100μm当りで、 $852\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と劣ったものであった。

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 俊也

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内